

EUROPEAN PATENT OFFICE

125

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08066632
PUBLICATION DATE : 12-03-96

APPLICATION DATE : 27-08-94
APPLICATION NUMBER : 06225840

APPLICANT : STONEHARD ASSOC INC;

INVENTOR : WATANABE MASAHIRO;

INT.CL. : B01J 23/89 B01J 23/656 B01J 23/66 H01M 4/92

TITLE : ANODE ELECTRODE CATALYST FOR POLYMER SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

ABSTRACT : PURPOSE: To prevent substantially influence from carbon monoxide poisoning.

CONSTITUTION: An anode electrode catalyst for a fuel cell comprises at least one kind of 1-70 atom% nickel, cobalt, manganese and gold, and an alloy of at least one kind of metals of platinum, palladium and ruthenium. When this catalyst is used as the anode of the fuel cell and operated by supplying a fuel containing about 100 ppm carbon monoxide, a bad influence from poisoning is almost not observed. As the carbon monoxide amount contained in the fuel produced by usual modification of methanol and a shift reaction that follows can be controlled relatively easily to about 100 ppm, the produced fuel can be used as it is without further purification.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

"NOTICES"

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. "" shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the electrode catalyst which consists of the alloy of the at least one sort and noble metals of the nickel used as an anode of a fuel cell, cobalt, and manganese.

[0002]

[The conventional technology and a trouble] Since an electrochemical cell, for example, a solid-polymer-electrolyte type fuel cell, can take out compact and high current density as compared with a phosphoric acid fuel cell, it attracts attention as a power supply for an electric vehicle and spacecrafts. Moreover, also in development of this field, the proposal about various electrode structures, the catalyst production method, a system configuration, etc. is made. the electrode structure of the conventional fuel cell - for example, a cathode - it has a five-layer sandwich structure of "" a charge collector / cathode / solid polymer electrolyte (ion exchange membrane) / anode / charge collector for anodes

[0003] Although the fuel supplied to this fuel cell is manufactured by for example, methanol reforming, the carbon dioxide and carbon monoxide other than hydrogen are contained in this fuel. What formed in layers the carbon black and the powder mixture of a polytetrafluoroethylene (it is called following PTFE) which made the catalyst support on the gas permeability carbon nonwoven is used widely from the former as an anode of the aforementioned fuel cell. However, poisoning especially of this anode catalyst was carried out by the carbon monoxide contained in the aforementioned fuel at the time of a low-temperature operation, and catalytic activity fell in many cases greatly.

[0004] Although it is desirable to use pure hydrogen as fuel in order to avoid this fault, prolonged storage is not [It is not only expensive, but that the storage also requires cost and it tends to disperse in the atmosphere out of a storage tank] easy for pure hydrogen. Although the problem of poisoning will not be produced like the case of the pure hydrogen supplied from a tank if a carbon monoxide is removed from the fuel which carried out [aforementioned] methanol reforming, even if it becomes cost quantity like the case where pure hydrogen is used and moreover carries out multi-stage story processing in fact, it is next to impossible to remove a carbon monoxide completely. In spite of it being the maximum concerns in the field concerned to avoid poisoning's of the electrode of the fuel cell by the carbon monoxide from the former, and the aforementioned poisoning's having been a serious obstacle in utilization of a fuel cell and proposing various electrode material, the electrode for fuel cells which has sufficient poisoning resistance is not still developed. this invention person proposed the anode electrode catalyst for fuel cells (Japanese Patent Application No. No. 114638 [six to]) which consists of the alloy of the anode electrode catalyst for fuel cells (Japanese Patent Application No. 6-23776 number) and germanium and/or molybdenum which consist of the alloy of tin excellent in the poisoning property, and noble metals, and noble metals.

[0005]

[Objects of the Invention] this invention aims at offering the electrode catalyst which has activity equivalent to this tin-noble metal catalyst and a germanium-molybdenum-noble metal catalyst.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention is an anode electrode catalyst for solid-polymer-electrolyte type fuel cells which changes including the alloy of at least one sort of the nickel of 1 - 70 atom %, cobalt, manganese, and gold, and at least one sort of metals of platinum, palladium, and a ruthenium.

[0007] Hereafter, the detail of this invention is explained. The anode electrode catalyst for solid-polymer-electrolyte type fuel cells concerning this invention is an alloy which consists of at least one sort of the nickel of 1 - 70 atom %, cobalt, manganese, and gold, and platinum, palladium and at least one sort of noble metals of a ruthenium, and the alloy in this invention contains amorphous, i.e., an amorphous alloy, the solid solution, and an intermetallic compound besides the usual alloy. Therefore, the electrode catalyst concerning this invention can produce the intermetallic compound which carries out melting mixing of nickel, cobalt, manganese, and at least one golden sort and golden noble metals, and it cools further and is not only obtained, but is expressed with Coa Nib Mnc Aud Mae (Me is platinum, palladium, or a ruthenium and are 0 < a, b and c, d < 1, and 0 < e < 1 here), and it can also be used for it as it is.

[0008] When there is almost no noble metal catalyst poisoning prevention effect that at least 1 sort of atom % of nickel, cobalt, manganese, and gold is less than 1%, 70% is exceeded with the electrode catalyst of this invention and the cation exchange membrane which is the solid polymer electrolyte of a fuel cell is especially an acid type, nickel etc. becomes easy to be eluted in an electrolyte, the absolute magnitude of the noble metals which are main catalyst matter further will be insufficient, and catalytic activity will fall. The noble metals used by this invention are chosen from platinum, palladium, and a ruthenium, and are used combining each metal independent or them, and especially desirable noble metals are platinum. Usually, although at least one sort of components of nickel, cobalt, manganese, and gold are added to these noble metals and an alloy catalyst is constituted, amount content of other components, for example, tin, germanium, molybdenum, etc. may be carried out a little.

[0009] Although the reason carbon monoxide poisoning is suppressed by adding nickel etc., at least one sort of combination, i.e., the noble metal catalyst, of noble metals, nickel, cobalt, manganese, and gold, is not solved The adsorption site of a carbon monoxide being occupied by nickel etc., and the carbon monoxide amount's of adsorption decreasing, or the adsorption itself being prevented, nickel, etc. as an oxidation catalyst it is surmised that it is the multiplication-effect of both of oxidizing the carbon monoxide to which it functioned and once stuck to a carbon dioxide, and removing a carbon monoxide. Although it is dependent also on the amount of nickel etc., even if it contains the carbon monoxide about 100 ppm in the fuel which will be supplied if a fuel cell is operated using the electrode catalyst of this invention, poisoning of the catalyst is hardly carried out to the grade to which catalytic activity falls, and stable operation can be continued.

[0010] In order to include the aforementioned catalyst in a fuel cell as an anode For example, after supporting the 1st metal by the thermal decomposition method etc. to support, such as carbon black, like before, Furthermore support and alloy the 2nd metal and it is formed on a base or an electrolyte film as a thin film or a porosity object by the ion resin, PTFE, etc. Sputtering of the alloy which fixed to the predetermined position of the aforementioned fuel cell, or manufactured this is carried out, the thin film of this alloy is formed on a base or an electrolyte film, and this base or an electrolyte film with an alloy catalyst is installed in the predetermined part of a fuel cell with a charge collector.

[0011] Especially the cathode that is the counter electrode of a fuel cell is not limited, but mixes the powder of PTFE with the carbon black which supported, the conventional electrode, for example, catalyst, and should just use what was calcinated [was supported and] and produced on the base. Thus, the produced fuel cell does not almost have that influence arises in operation, even if fuel contains the carbon monoxide which is a 100 ppm grade as above-mentioned, since the anode is constituted by the electrode catalyst of this invention. Since the carbon monoxide content in the fuel manufactured by methanol reforming can be decreased comparatively easily to a 100 ppm grade, it can use the fuel manufactured without refining further as it is.

[0012]

[Example] Next, although the example about the anode electrode catalyst for solid-polymer-electrolyte type fuel cells concerning this invention is explained, this example does not limit this invention.

[Example 1] Argon sputtering is simultaneously carried out to a glass plate with a lead terminal with a diameter of 10mm in the chamber under reduced pressure of the target of platinum and nickel, and it is thickness 0.5. The platinum-nickel-alloy thin film of mum was formed. This was fixed to the one end side of the lot rod made from stainless steel with a diameter of 8mm, and rotating-electrode equipment was equipped.

[0013] Platinum: The rotating electrode of nickel =76:24 (atomic %) was immersed into the perchloric acid solution of 0.1 M, bubbling of the hydrogen which carries out 100 ppm content of the carbon monoxide was carried out for 1 hour, it carried out poisoning, and aging of the current of the aforementioned rotating electrode was measured by making a platinum electrode into a counter electrode, rotating 1500r.p.m., continuing bubbling after that. The result is shown in drawing 1. It turns out that the current acquired from drawing 1 is hardly influenced, but is fixed by about 2.1 mA with progress of operation time.

[0014]

[Example 2] Platinum: The rotating electrode was manufactured like the example 1 except having made it the atomic ratio of nickel set to 58:42. Aging of current was measured on the same conditions as an example 1 using this rotating electrode. The result is shown in drawing 1. Although the current acquired from drawing 1 is smaller than the case of an example 1, it turns out that it is hardly influenced but is fixed by about 1.9 mA with progress of operation time.

[0015]

[The example 1 of comparison] The rotating electrode was manufactured like the example 1 except having used single taste platinum instead of the platinum-nickel alloy. This rotating electrode was used and aging of current was measured on the same conditions as an example 1 except having performed desorption processing of the poisoning carbon monoxide on the front face of an electrode just before the amperometry start. The result is shown in drawing 1. A bird clapper understands at zero the current which deactivates with 5.0 mA for a short time although it is large, and is acquired after 15-minute progress for the initial value of the current acquired from drawing 1.

[0016]

[Example 3] Aging of the current of the aforementioned rotating electrode was measured by using as fuel the hydrogen which manufactures a palladium-nickel alloy by the same method as an example 1, and manufactures a rotating electrode using this alloy, and carries out 100 ppm content of the carbon monoxide except having replaced platinum with palladium. Although the acquired current was smaller than the rotation current of an example 1 a little, it was able to take out the current stabilized for a long period of time.

[0017]

[Example 4] Aging of the current of the aforementioned rotating electrode was measured by using as fuel the hydrogen which manufactures a ruthenium-nickel alloy by the same method as an example 1, and manufactures a rotating electrode using this alloy, and carries out 100 ppm content of the carbon monoxide except having replaced platinum with the ruthenium. The acquired current was substantially [as the rotating electrode of an example 2] the same.

[0018]

[Example 5] The rotating electrode of platinum:cobalt =82:18 (atomic ratio) was manufactured instead of the nickel target of an example 1 using the cobalt target, and aging of the current acquired by this rotating electrode on the same conditions as an example 1 using this rotating electrode was measured. The result is shown in drawing 2. It turns out that the current acquired from drawing 2 is hardly influenced, but is fixed by about 2.0 mA with progress of operation time.

[0019]

[Example 6] Platinum: The rotating electrode was manufactured like the example 5 except having made it the atomic ratio of cobalt set to 57:43. Aging of current was measured on the same conditions as an example 5 using this rotating electrode. The result is shown in drawing 2. It turns out that the current acquired from drawing 2 is hardly influenced, but is fixed by about 1.9 mA with progress of operation time.

[0020]

[Example 7] The rotating electrode of platinum:manganese =80:20 (atomic ratio) was manufactured instead of the nickel target of an example 1 using the manganese target, and aging of the current acquired by this rotating electrode on the same conditions as an example 1 using this rotating electrode was measured. The result is shown in drawing 3. It turns out that the current acquired from drawing 3 is hardly influenced, but is fixed by about 1.8 mA with progress of operation time.

[0021]

[Example 8] Platinum: The rotating electrode was manufactured like the example 7 except having made it the atomic ratio of manganese set to 48:52. Aging of current was measured on the same conditions as an example 7 using this rotating electrode. The result is shown in drawing 3. It turns out that the current acquired from drawing 3 is hardly influenced, but is fixed by about 1.8 mA with progress of operation time.

[0022]

[Example 9] The rotating electrode of platinum:golden =81:19 (atomic ratio) was manufactured instead of the nickel target of an example 1 using the golden target, and aging of the current acquired by this rotating electrode on the same conditions as an example 1 using this rotating electrode was measured. The result is shown in drawing 4. The current acquired from drawing 4 is as large as 3.2 mA, and it turns out that it is stable in about 2.0 mA with progress of operation time.

[0023]

[Example 10] Platinum: The rotating electrode was manufactured like the example 9 except having made it a golden atomic ratio set to 57:43. This rotating electrode was used and aging of current was measured on the same conditions as an example 9. The result is shown in drawing 4. The current acquired from drawing 4 is as large as 2.5 mA, and it turns out that it is stable in 1.8 mA with progress of operation time.

[0024]

[The example 2 of comparison] The rotating electrode of platinum:tin =48:51 (atomic ratio) was manufactured instead of the nickel target of an example 1 using the tin target, and aging of the current acquired by this rotating electrode on the same conditions as an example 1 using this rotating electrode was measured. The result is shown in drawing 5. Although the current acquired from drawing 5 was influenced a little by progress of operation time, it was stable between 2.4 - 2.0 mA(s). Moreover, the rotating electrode of platinum:tin =78:22 (atomic ratio) was manufactured similarly, and aging of the current acquired was measured. The result is shown in drawing 5. Although the current acquired from drawing 5 was influenced a little by progress of operation time, it was stable between 2.0 - 1.6 mA(s).

[0025]

[The example 3 of comparison] The rotating electrode of platinum:molybdenum = 67:33 (atomic ratio) was manufactured instead of the nickel target of an example 1 using the molybdenum target, and aging of the current acquired by this rotating electrode on the same conditions as an example 1 using this rotating electrode was measured. The result is shown in drawing 6. Although the current acquired from drawing 6 is influenced a little by progress of operation time, it turns out that it is fixed by 1.8 mA. Moreover, the rotating electrode of platinum:molybdenum = 43:55 (atomic ratio) was manufactured similarly, and aging of the current acquired was measured. The result is shown in drawing 6. Although the current acquired from drawing 6 is smaller than the case of the aforementioned example of comparison and it is influenced a little by progress of operation time, it turns out that it is fixed by 1.4 mA.

[The example 4 of comparison] The rotating electrode of platinum:germanium =40:60 (atomic ratio) was manufactured instead of the nickel target of an example 1 using the germanium target, and aging of the current acquired by this rotating electrode on the same conditions as an example 1 using this rotating electrode was measured. The result is shown in drawing 7. Although the current acquired from drawing 7 was influenced a little by progress of operation time, it was stable between 2.4 - 1.5 mA(e).

influenced a little by progress of operation time, it was stable between 2.4 - 1.5 mA(e).
 [0027] Platinum: The rotating electrode was manufactured like the aforementioned example of comparison except having made it the atomic ratio of germanium set to 70:30. Aging of current was measured on the same conditions as an example 1 using this rotating electrode. The result is shown in drawing 7. It turns out that the current acquired from drawing 7 was smaller than the case of the aforementioned example of comparison, and it decreased from 1.6 mA of initial value to 0.5 mA, and was stabilized in the value. When this example of comparison is compared with each example, according to the alloy catalyst of this example, equivalent [to a tin-precious alloy catalyst or a molybdenum-germanium-precious alloy catalyst] or it turns out that current small a little can be acquired.

[0025] (Effect of the invention) this invention is an anode electrode catalyst for solid-polymer-electrolyte type fuel cells which changes including the alloy of at least one sort of the nickel of 1 - 70 atom %, cobalt, manganese, and gold, and at least one sort of metals of platinum, palladium, and ruthenium (claim 1).

As for the noble metals to be used, platinum can specifically use the alloy catalyst of nickel-platinum (claim 3), cobalt-platinum (claim 4), manganese-platinum (claim 5), and golden-platinum (claim 6) desirably (claim 2).

[Translation done.]

• NOTICES •

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The anode electrode catalyst for solid-polymer-electrolyte type fuel cells which changes including the alloy of at least one sort of the nickel of 1-70 atom %, cobalt, manganese, and gold, and at least one sort of metals of platinum, palladium, and a ruthenium.

nickel of 1 - 70 atom %, cobalt, manganese, and gold, and at least one sort of molybdenum or platinum, barium, and a ruthenium; (Claim 2) The anode electrode catalyst for solid-polymer-electrolyte type fuel cells which changes including at least one sort of the nickel of 1 - 70 atom %, cobalt, manganese, and gold, and an alloy with platinum.

[Claim 3] The anode electrode catalyst for solid-polymer-electrolyte type fuel cells which changes including the nickel of 1 - 70 atom %, and an alloy with remainder platinum.

[Claim 4] The anode electrode catalyst for solid-polymer-electrolyte type fuel cells which changes including the cobalt of 1 - 70 atom %, and an alloy with remainder platinum.

[Claim 5] The anode electrode catalyst for solid-polymer-electrolyte type fuel cells which changes including the manganese of 1-70 atom %, and an alloy with remainder platinum.

[Claim 5] The anode electrode catalyst for solid-polymer-electrolyte type fuel cells which changes including the gold of 1 - 70 atom %, and an alloy with remainder platinum.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-66632

(43)公開日 平成8年(1996)3月12日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/89		M		
23/656				
23/66		M		
H 0 1 M 4/92				
			B 0 1 J 23/ 64	1 0 4 M
			審査請求 未請求	請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-225840

(22)出願日 平成6年(1994)8月27日

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71)出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(74)代理人 弁理士 森 浩之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒

(57)【要約】

【目的】 燃料電池の開発における最重要課題は、供給燃料中の一酸化炭素による触媒金属の被毒であり、この課題を解決することが燃料電池の実用化へのキーポイントとなっている。本発明は一酸化炭素被毒による影響を殆ど受けることのない高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒を提供することを目的とする。

【構成】 1~70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の金属との合金を含んで成る燃料電池用アノード電極触媒。この触媒を燃料電池のアノードとして使用し、100 p p m程度の一酸化炭素を含有する燃料を供給しながら運転しても被毒による悪影響は殆どなく、通常メタノール改質それに続くシフト反応により容易に製造される燃料中の一酸化炭素含有量は比較的容易に100 p p m程度にできるため、更に精製を行うことなく製造された燃料をそのまま使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1～70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の金属との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項2】 1～70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項3】 1～70原子%のニッケルと、残部白金との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項4】 1～70原子%のコバルトと、残部白金との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項5】 1～70原子%のマンガンと、残部白金との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項6】 1～70原子%の金と、残部白金との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池のアノードとして使用するニッケル、コバルト及びマンガンの少なくとも1種と貴金属の合金から成る電極触媒に関するものである。

【0002】

【従来技術及び問題点】 電気化学セル、例えば高分子固体電解質型燃料電池はリン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度を取り出せることから電気自動車、宇宙船用の電源として注目されている。又この分野の開発においても種々の電極構造や触媒作製方法、システム構成等に関する提案がなされている。従来の燃料電池の電極構造は、例えばカソード用集電体／カソード／高分子固体電解質（イオン交換膜）／アノード／アノード用集電体の5層サンドイッチ構造となっている。

【0003】 この燃料電池に供給される燃料は例えばメタノール改質により製造されるが、この燃料には水素の他に二酸化炭素や一酸化炭素が含まれている。前記燃料電池のアノードとして従来から、触媒を担持させたカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEという）の粉末混合物をガス透過性カーボン不織紙の上に層状に形成したものが汎用されている。しかしながらこのアノード触媒は低温作動時に特に前記燃料中に含有される一酸化炭素により被毒されて触媒活性が大きく低下することが多かった。

【0004】 この欠点を回避するためには、純粋な水素を燃料とすることが望ましいが純粋な水素は高価であるだけでなくその貯蔵もコストが掛かり貯蔵タンク中から

大気中に飛散しやすく長期間の貯蔵が容易でない。前記メタノール改質した燃料から一酸化炭素を除去すればタンクから供給される純粋な水素の場合と同様に被毒の問題は生じないが、純粋な水素を使用する場合と同様にコスト高となりしかも実際には多段階処理しても一酸化炭素を完全に除去することは不可能に近い。従来から一酸化炭素による燃料電池の電極の被毒を回避することは当該分野における最大関心事であり、前記被毒は燃料電池の実用化における重大な障害となっており、種々の電極物質が提案されているにもかかわらず、十分な被毒耐性を有する燃料電池用電極は依然として開発されていない。本発明者は被毒特性に優れたスズと貴金属の合金から成る燃料電池用アノード電極触媒（特願平6-23776号）及びゲルマニウム及び／又はモリブデンと貴金属の合金から成る燃料電池用アノード電極触媒（特願平6-114638号）を提案した。

【0005】

【発明の目的】 本発明は、このスズ－貴金属触媒及びゲルマニウム－モリブデン－貴金属触媒と同等の活性を有する電極触媒を提供することを目的とする。

【0006】

【問題点を解決するための手段】 本発明は、1～70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の金属との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒である。

【0007】 以下、本発明の詳細について説明する。本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒は、1～70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の貴金属とから成る合金であり、本発明における合金とは通常の合金の他にアモルファスつまり非晶質合金、固溶体及び金属間化合物を含む。従って本発明に係わる電極触媒は、ニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と貴金属を溶融混和し更に冷却して得られるだけでなく、Co、Ni、Mn、Au、Me。（ここでMeは白金、パラジウム又はルテニウムであり、 $0 \leq a, b, c, d < 1, 0 < e < 1$ である）で表される金属間化合物を作製しそのまま使用することもできる。

【0008】 本発明の電極触媒ではニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種の原子%が1%未満であると貴金属触媒被毒防止効果が殆どなく、70%を越えると特に燃料電池の高分子固体電解質である陽イオン交換膜が酸型の場合にニッケル等が電解質中に溶出しやすくなり、更に主たる触媒物質である貴金属の絶対量が不足して触媒活性が低下してしまう。本発明で使用する貴金属は白金、パラジウム及びルテニウムから選択され各金属単独又はそれらを組み合わせて使用し、特に好ましい貴金属は白金である。通常ニッケル、コバルト、

マンガン及び金の少なくとも1種の成分をこれら貴金属に添加して合金触媒を構成するが、他の成分例えばスズ、ゲルマニウム及びモリブデン等を若干量含有していても良い。

【0009】貴金属とニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種の組合せつまり貴金属触媒にニッケル等を添加することにより一酸化炭素被毒が抑制される理由は解明されていないが、一酸化炭素の吸着サイトがニッケル等により占有されて一酸化炭素吸着量が減少しあるいは吸着自体が防止されること及びニッケル等が酸化触媒として機能して一旦吸着した一酸化炭素を二酸化炭素へ酸化して一酸化炭素を除去することの両者の相乗の効果であると推測される。ニッケル等の量にも依存するが、本発明の電極触媒を使用して燃料電池を運転すると供給される燃料中に100 ppm程度の一酸化炭素を含有していても触媒活性が低下する程度に触媒が被毒されることが殆どなく、安定した運転を継続できる。

【0010】前記触媒を燃料電池にアノードとして組み込むには、例えば従来のようにカーボンブラック等の担体に第1の金属を熱分解法等により担持した後、更に第2の金属を担持して合金化し、それをイオン樹脂、PTFE等で薄膜又は多孔質体として基体又は電解質膜上に形成し、これを前記燃料電池の所定位置に固定し、あるいは製造した合金をスパッタリングして基体又は電解質膜上に該合金の薄膜を形成しこの基体又は合金触媒付き電解質膜を集電体と共に燃料電池の所定箇所に設置する。

【0011】燃料電池の対極であるカソードは特に限定されず、従来の電極例えば触媒を担持したカーボンブラックとPTFEの粉末を混合し基体上に担持して焼成して作製したものを使用すればよい。このようにして作製された燃料電池はアノードが本発明の電極触媒により構成されているため、前述の通り燃料が100 ppm程度の一酸化炭素を含有していても運転に影響が生ずることが殆どない。メタノール改質により製造される燃料中の一酸化炭素含有量は100 ppm程度まで比較的容易に低減することが可能であるため、更に精製を行うことなく製造された燃料をそのまま使用することができる。

【0012】

【実施例】次に本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒に関する実施例を説明するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】白金及びニッケルのターゲットを減圧下のチャンバー中で同時に直径10mmのリード端子付きガラス板にアルゴンスパッタリングして厚さ0.5 μ mの白金-ニッケル合金薄膜を形成した。これを直径8mmのステンレス製ロット棒の片端面に固定し回転電極装置に装着した。

【0013】白金：ニッケル=76：24（原子%）の回転電極を0.1 Mの過塩素酸水溶液中に浸漬し、一酸化炭素

を100 ppm含有する水素を1時間バブリングして被毒し、その後バブリングを継続しながら白金電極を対極として1500r.p.m.の回転を行いながら前記回転電極の電流の経時変化を測定した。その結果を図1に示す。図1から得られる電流は運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約2.1 mAで一定していることが分かる。

【0014】

【実施例2】白金：ニッケルの原子比が58：42となるようにしたこと以外は実施例1と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用し実施例1と同一条件で電流の経時変化を測定した。その結果を図1に示す。図1から得られる電流は実施例1の場合より小さいが運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約1.9 mAで一定していることが分かる。

【0015】

【比較例1】白金-ニッケル合金の代わりに単体白金を使用したこと以外は実施例1と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用し、電流測定開始直前に電極表面の被毒一酸化炭素の脱着処理を施したこと以外は実施例1と同一条件で電流の経時変化を測定した。その結果を図1に示す。図1から得られる電流の初期値は5.0 mAと大きい、短時間で失活し15分経過後には得られる電流がゼロになることが分かる。

【0016】

【実施例3】白金をパラジウムに代えたこと以外は実施例1と同一方法でパラジウム-ニッケル合金を製造しかつ該合金を使用して回転電極を製造し一酸化炭素を100 ppm含有する水素を燃料として前記回転電極の電流の経時変化を測定した。得られた電流は実施例1の回転電流より若干小さいものの長期間安定した電流を取り出すことができた。

【0017】

【実施例4】白金をルテニウムに代えたこと以外は実施例1と同一方法でルテニウム-ニッケル合金を製造しかつ該合金を使用して回転電極を製造し一酸化炭素を100 ppm含有する水素を燃料として前記回転電極の電流の経時変化を測定した。得られた電流は実施例2の回転電極と実質的に同一であった。

【0018】

【実施例5】実施例1のニッケルターゲットの代わりにコバルトターゲットを使用して白金：コバルト=82：18（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例1と同一条件で該回転電極で得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図2に示す。図2から得られる電流は運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約2.0 mAで一定していることが分かる。

【0019】

【実施例6】白金：コバルトの原子比が57：43となるようにしたこと以外は実施例5と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用し実施例5と同一条件で電

流の経時変化を測定した。その結果を図2に示す。図2から得られる電流は運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約1.9 mAで一定していることが分かる。

【0020】

【実施例7】実施例1のニッケルターゲットの代わりにマンガンターゲットを使用して白金：マンガン=80：20（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例1と同一条件で該回転電極で得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図3に示す。図3から得られる電流は運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約1.8 mAで一定していることが分かる。

【0021】

【実施例8】白金：マンガンの原子比が48：52となるようにしたこと以外は実施例7と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用し実施例7と同一条件で電流の経時変化を測定した。その結果を図3に示す。図3から得られる電流は運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約1.8 mAで一定していることが分かる。

【0022】

【実施例9】実施例1のニッケルターゲットの代わりに金ターゲットを使用して白金：金=81：19（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例1と同一条件で該回転電極で得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図4に示す。図4から得られる電流は3.2 mAと大きく、運転時間の経過によって約2.0 mAで安定していることが分かる。

【0023】

【実施例10】白金：金の原子比が57：43となるようにしたこと以外は実施例9と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用し、実施例9と同一条件で電流の経時変化を測定した。その結果を図4に示す。図4から得られる電流は2.5 mAと大きく、運転時間の経過によって1.8 mAで安定していることが分かる。

【0024】

【比較例2】実施例1のニッケルターゲットの代わりにスズターゲットを使用して白金：スズ=49：51（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例1と同一条件で該回転電極で得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図5に示す。図5から得られる電流は運転時間の経過によって若干影響を受けるが2.4～2.0 mAの間で安定していた。又同様に白金：スズ=78：22（原子比）の回転電極を製造し、得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図5に示す。図5から得られる電流は運転時間の経過によって若干影響を受けるが2.0～1.6 mAの間で安定していた。

【0025】

【比較例3】実施例1のニッケルターゲットの代わりにモリブデンターゲットを使用して白金：モリブデン=67：33（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例1と同一条件で該回転電極で得られる電流

の経時変化を測定した。その結果を図6に示す。図6から得られる電流は運転時間の経過によって若干影響を受けるが1.8 mAで一定していることが分かる。又同様に白金：モリブデン=45：55（原子比）の回転電極を製造し、得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図6に示す。図6から得られる電流は前記比較例の場合より小さいが運転時間の経過によって若干影響を受けるが1.4 mAで一定していることが分かる。

【0026】

【比較例4】実施例1のニッケルターゲットの代わりにゲルマニウムターゲットを使用して白金：ゲルマニウム=40：60（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例1と同一条件で該回転電極で得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図7に示す。図7から得られる電流は運転時間の経過によって若干影響を受けるが2.4～1.5 mAの間で安定していた。

【0027】白金：ゲルマニウムの原子比が70：30となるようにしたこと以外は前記比較例と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用して実施例1と同一条件で電流の経時変化を測定した。その結果を図7に示す。図7から得られる電流は前記比較例の場合より小さく、初期値の1.6 mAから0.5 mAに減少し、その値で安定したことが分かる。本比較例と各実施例を比較すると、本実施例の合金触媒によるとスズ-貴金属合金触媒又はモリブデン-ゲルマニウム-貴金属合金触媒と同等か若干小さい電流を得られることが分かる。

【0028】

【発明の効果】本発明は、1～70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の金属との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒である（請求項1）。

【0029】ニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と貴金属との合金である本発明のアノード電極触媒は、従来の白金単味の燃料電池用触媒と比較して一酸化炭素被毒量が大きく減少し、スズ-貴金属合金触媒やゲルマニウム-モリブデン-貴金属合金触媒と同等又は僅かに小さい電流を取り出すことができ、かつ長期間に渡って比較的高活性で運転を継続することが可能になる。更に燃料電池に供給される燃料中の一酸化炭素含有量が比較的大きくても活性への影響が殆どないため、供給される燃料の精製が不要となり、精製に要する手間とコストを削減することができる。使用する貴金属は白金が望ましく（請求項2）、具体的にはニッケル-白金（請求項3）、コバルト-白金（請求項4）、マンガン-白金（請求項5）及び金-白金（請求項6）の合金触媒を使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び2におけるニッケル-白金合金触媒及び比較例1の白金単味触媒で得られる電流の経時変

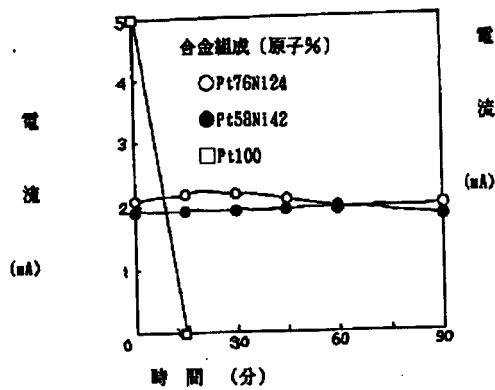
化を示すグラフ。

【図2】実施例5及び6におけるコバルト-白金合金触媒及び白金単味触媒で得られる電流の経時変化を示すグラフ。

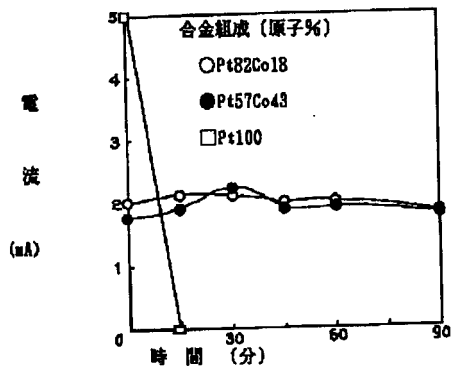
【図3】実施例7及び8におけるマンガン-白金合金触媒及び白金単味触媒で得られる電流の経時変化を示すグラフ。

【図4】実施例9及び10における金-白金合金触媒及び白金単味触媒で得られる電流の経時変化を示すグラフ。

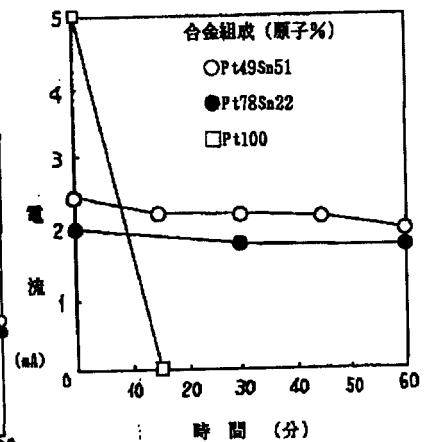
【図1】



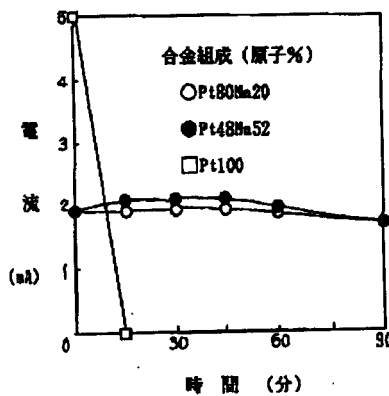
【図2】



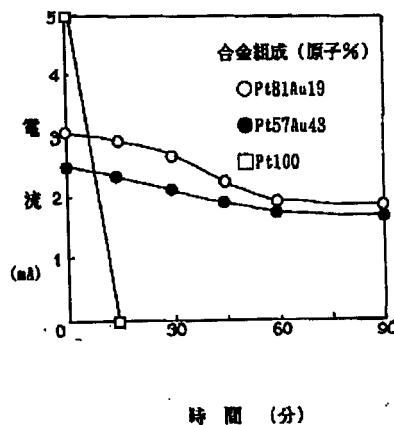
【図5】



【図3】

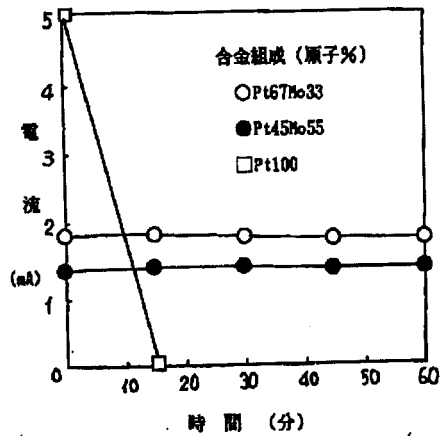


【図4】

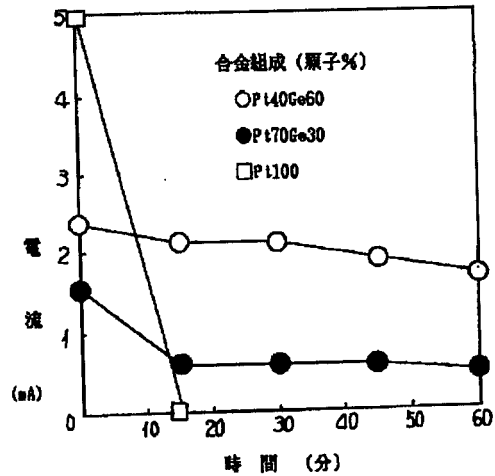


時間 (分)

【図6】



【図7】



フロントページの続き

(71)出願人 391016716
 ストンハルト・アソシエーツ・インコーポ
 レーテッド
 STONEHART ASSOCIATE
 S INCORPORATED
 アメリカ合衆国 06443 コネチカット州、
 マジソン、コテッジ・ロード17、ピー・オ
 ー・ボックス1220

(72)発明者 渡辺 政廣
 山梨県甲府市和田町2412番地の8